

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-292894

(43)Date of publication of application : 04.12.1990

(51)Int.Cl.

H05K 3/38

H05K 3/06

(21)Application number : 01-112226

(71)Applicant : NIKKO GUURUDO FUOIRU KK

(22)Date of filing : 02.05.1989

(72)Inventor : HINO EIJI  
YAMANISHI KEISUKE

## (54) TREATMENT METHOD FOR COPPER FOIL FOR PRINTED CIRCUIT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a copper foil used for a printed circuit, which is excellent in heat resistant peel strength and hydrochloric acid resistance the same as a copper foil subjected to an Cu-Ni treatment, capable of being etched through a CuCl<sub>2</sub> etching liquid to form a printed circuit whose circuit pitch is 150 $\mu$ m or below and moreover capable of being subjected to an alkali etching, and lower than an allowable level in magnetization, by a method wherein an electroplating layer formed of copper, cobalt, and nickel is formed on the surface of the copper foil, which is subjected to an anticorrosion treatment.

CONSTITUTION: Either of an electrolytic copper foil and a rolled copper foil can be used as a copper foil of this design. Usually, the surface of the copper foil is subjected to a roughing treatment. After a pretreatment, ternary alloy, for instance, composed of copper of 20-40mg/dm<sup>2</sup> - cobalt of 100-3000g/dm<sup>2</sup> - nickel of 100-1000 $\mu$ g/dm<sup>2</sup> is formed, at least, on one side of the copper foil through electroplating. Then, it is preferable that a film formed of only chrome oxide or mixture of chrome oxide and zinc/zinc oxide is formed as a required anticorrosion treatment.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-292894

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 05 K 3/38  
3/06

識別記号

B  
N

庁内整理番号

6835-5E  
6921-5E

⑬ 公開 平成2年(1990)12月4日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 印刷回路用銅箔の処理方法

⑯ 特 願 平1-112226

⑰ 出 願 平1(1989)5月2日

⑱ 発 明 者 日 野 英 治 茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 日鉦グールド・フォイル株式会社日立工場内

⑲ 発 明 者 山 西 敬 亮 茨城県日立市白銀町3丁目3番1号 日鉦グールド・フォイル株式会社日立工場内

⑳ 出 願 人 日鉦グールド・フォイル株式会社 東京都港区虎ノ門2-10-1

㉑ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 印刷回路用銅箔の処理方法

2. 特許請求の範囲

1) 印刷回路用銅箔の処理方法において、処理すべき銅箔の表面に銅、コバルト及びニッケルから成る電気めっき層を形成することを特徴とする印刷回路用銅箔の処理方法。

2) 前記電気めっき層を形成した後に防錆処理を施すことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の印刷回路用銅箔の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、印刷回路用銅箔の処理方法に関するものであり、特に良好な耐熱性とアルカリエッチング性を具備し、しかも帯磁性の小さな印刷回路用銅箔を生成する処理方法に関する。本発明銅箔は、例えばファインパターン印刷回路、磁気ヘ

ッド用FPC(Flexible Printed Circuit)として特に適する。

発明の背景

印刷回路用銅箔は一般に、合成樹脂等の基材に高温高压下で積層接着され、その後目的とする回路を形成するべく必要な回路を印刷した後、不要部を除去してエッチング処理が施される。最終的に、所要の素子が半田付けされて、エレクトロニクスデバイス用の種々の印刷回路板を形成する。

印刷配線板用銅箔に対する品質要求は、樹脂基材と接着される面(所謂粗化面)と、非接着面(所謂光沢面)とで異なり、両者を同時に満足させることが重要である。

粗化面に対する要求としては、主として、

- ① 保存時における酸化変色のないこと、
  - ② 基材との引き剥し強さが高温加熱、湿式処理、半田付け、薬品処理等の後でも充分なこと、
  - ③ 基材との積層、エッチング後に生じる所謂積層汚点のないこと
- 等が挙げられる。

他方、光沢面に対しては、

- ①外観が良好なこと及び保存時における酸化変色のないこと、
  - ②半田濡れ性が良好なこと、
  - ③高温加熱時に酸化変色がないこと
  - ④レジストとの密着性が良好なこと
- 等が要求される。

こうした要求に答えるべく、印刷配線板用銅箔に対して多くの処理方法が提唱されてきた。処理方法は、圧延銅箔と電解銅箔とで異なるが、脱脂後の銅箔に、必要に応じてめっき及び粗化処理を含む予備処理施した後、所要の銅箔表面を形成する合金めっきを行ない、防錆処理を行ない、更には必要に応じシラン処理、更には焼鈍を行なう方法が有用な方法の一つとして確立されている。

#### 従来技術

上述した合金めっき処理は銅箔の表面性状を決定するものとして、大きな鍵を握っている。合金めっきの代表的処理方法として、本件出願人は既に、Cu-Ni 処理（特開昭52-145769号）

エッチングも可能とすること

が要求されるようになった。即ち、回路が細くなると、塩酸エッチング液により回路が剥離し易くなる傾向が強まり、その防止が必要である。回路が細くなると、半田等の適用時の高温により回路がやはり剥離し易くなり、その防止もまた必要である。ファインパターン化が進む現在、CuCl<sub>2</sub> エッチング液で150μピッチ回路巾以下の印刷回路をエッチングできることはもはや必須の要件であり、レジスト等の多様化にともないアルカリエッチングも必要要件となりつつある。

更に重要な問題として、印刷回路の高性能化及び用途の拡大、特に磁気ヘッド用FPCとしての応用に鑑み、磁気媒体に近接して配置されることが多くなることから、印刷回路の帯磁性に新たな関心が持たれつつある。従来のCu-Co合金に見られたような帯磁性の大きな合金は使用出来ず、飽和磁化、残留磁化及び保磁力が所定の水準以下に規制されねばならない。

#### 発明の目的

及びCu-Co 処理（特公昭63-2158号）を提唱し、成果を納めてきた。

前者のCu-Ni 処理は、耐熱性剥離強度及び耐塩酸性に優れる反面、塩化銅（CuCl<sub>2</sub>）エッチング液でもエッチングしずらく、150μピッチ回路巾以下の印刷回路には不遇であり、更に悪いことにはアルカリエッチング液ではエッチング出来なかった。

後者のCu-Co 処理は、塩化銅（CuCl<sub>2</sub>）エッチング液で150μピッチ回路巾以下の印刷回路をエッチングでき、アルカリエッチングも可能としたが、耐熱性剥離強度及び耐塩酸性がCu-Ni 処理の場合よりも劣った。

#### 発明が解決しようとする課題

最近の印刷回路のファインパターン化及び多様化への趨勢にともない、

①Cu-Ni 処理の場合と同じ耐熱性剥離強度及び耐塩酸性を有すること、及び

②CuCl<sub>2</sub> エッチング液で150μピッチ回路巾以下の印刷回路をエッチングでき、しかもアルカリ

本発明の目的は、印刷回路銅箔として上述した多くの一般的特性を具備することはもちろんのこと、特に①Cu-Ni 処理の場合と同じ耐熱性剥離強度及び耐塩酸性を有すること、②CuCl<sub>2</sub> エッチング液で150μピッチ回路巾以下の印刷回路をエッチングでき、しかもアルカリエッチングも可能とすること及び③帯磁性が許容水準以下であることという要件を満たす印刷回路用銅箔を提供することである。

#### 発明の概要

本発明者等は、上記目的に向け検討を重ねた結果、所定のコバルト及びニッケル含有量を有する銅-コバルト-ニッケルを含む三元合金でもって上記目的を満たしうることを見出すに至った。コントロールされたコバルト及びニッケル含有量を有する三元合金とすることにより、Cu-Ni 合金及びCu-Co 合金の長所をおおきく生かし、しかもそれらの短所が排除されうることがここに初めて見出されたものである。コバルトを上記②のエッチング性要件を満たすに充分量含めても帯磁

性を許容水準以下に低減しうることを並びにコバルトの添加によってもCu-Ni合金の場合と同じ耐熱性剥離強度及び耐塩酸性を保持しうることは予想外の知見であった。

こうした知見に基づいて、本発明は、

(1) 印刷回路用銅箔の処理方法において、処理すべき銅箔の表面に銅、コバルト及びニッケルから成る電気めっき層を形成することを特徴とする印刷回路用銅箔の処理方法、及び

(2) 前記電気めっき層を形成した後に防錆処理を施すことを特徴とする前記(1)記載の印刷回路用銅箔の処理方法を提供する。

#### 発明の具体的説明

本発明において使用する銅箔は、電解銅箔或いは圧延銅箔いずれでも良い。

通常、銅箔の、樹脂基材と接着する面即ち粗化面には積層後の銅箔の引き剥し強さを向上させることを目的として、脱脂後の銅箔の表面に例えば銅のみしこぶ状の電着を行なう粗化処理が施され

る。こうした銅のみしこぶ状の電着はいわゆるヤケ電着により容易にもたらされる。粗化前の前処理として通常の銅めっきがそして粗化後の仕上げ処理として通常の銅めっきが行なわれることもある。その他の公知の方法での粗化処理も実施可能である。圧延銅箔と電解銅箔とでは処理の内容を異にする。或る種の圧延銅箔では粗化処理自体が省略されることもある。本発明においては、こうした処理を総称して予備処理と云う。

本発明は予備処理後の銅箔の処理と関係する。予備処理後、銅箔の少なくとも一面に、印刷回路用表面として要求される多くの性質を与える合金表面がめっきにより形成される。

本発明に従えば、この合金めっきは、電解めっきにより、 $20 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$  銅 -  $100 \sim 3000 \mu\text{g/dm}^2$  コバルト -  $100 \sim 1000 \mu\text{g/dm}^2$  ニッケル3元系合金を形成するように実施される。コバルトが $100 \mu\text{g/dm}^2$ 未満だと、耐熱性が悪化し、またエッチング性が悪くなる。他方コバルトが $3000 \mu\text{g/dm}^2$ を超えると、磁

性の影響が大きくなり好ましくない。ニッケルが $100 \mu\text{g/dm}^2$ 未満であると耐熱性が悪くなりそして $1000 \mu\text{g/dm}^2$ を超えるとエッチング残が多くなる。

このCu-Co-Ni3元系合金層の厚みは、銅箔の素面に凹凸があり、また合金となった場合の真比重が不明のため一義的に決めることは難しい。

そこで、仮にCu、Co及びNi単独の真比重を用い且つ凹凸を無視し、その計算上の平均の厚みで表わすと、 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ である。 $0.2 \mu\text{m}$ 未満だと、剥離強度が低下し、そして耐熱性及び耐薬品性が悪化し、他方 $0.5 \mu\text{m}$ を超えると処理層が脆くなり、エッチング残となりやすい。

また、同様にしてCu-Co-Ni3元系合金層中のCo及びNi含有量は以下の通りとなる。まず、Co含有量は、重量%で、 $1 \sim 8\%$ が好ましく、 $1\%$ 未満では耐熱性が悪くなり、他方 $8\%$ を超えると磁性的影響が大きくなる。一方、Ni

含有量は重量%で、 $0.5 \sim 3\%$ が好ましく、 $0.5\%$ 未満では耐熱性及び耐薬品性が悪化し、他方 $3\%$ を超えるとアルカリエッチング液でエッチングできなくなる。また、Co+Niの合計の含有量は $200 \sim 4000 \mu\text{g/dm}^2$ が好ましい。

こうした三元系合金を形成するための一般的浴及びめっき条件は次の通りである。

#### 浴組成及びめっき条件

Cu:	$10 \sim 20 \text{ g/l}$
Co:	$1 \sim 10 \text{ g/l}$
Ni:	$1 \sim 10 \text{ g/l}$
pH:	$1 \sim 4$
温度:	$40 \sim 50^\circ\text{C}$
電流密度D <sub>a</sub> :	$20 \sim 30 \text{ A/dm}^2$
時間:	$1 \sim 5 \text{ 秒}$

この後、防錆処理が実施される。本発明において好ましい防錆処理は、クロム酸化物単独の皮膜処理或いはクロム酸化物と亜鉛/亜鉛酸化物との混合物皮膜処理である。クロム酸化物と亜鉛/亜鉛酸化物との混合物皮膜処理とは、亜鉛塩または

酸化亜鉛とクロム酸塩とを含むめっき浴を用いて電気めっきにより亜鉛または酸化亜鉛とクロム酸化物とより成る亜鉛-クロム基混合物の防錆層を被覆する処理である。めっき浴としては、代表的には、 $K_2Cr_2O_7$ 、 $Na_2Cr_2O_7$ 等の重クロム酸塩や $CrO_3$ 等の少なくとも一種と、水溶性亜鉛塩、例えば $ZnO$ 、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 等少なくとも一種と、水酸化アルカリとの混合水溶液が用いられる。代表的なめっき浴組成と電解条件は次の通りである：

$K_2Cr_2O_7$	
( $Na_2Cr_2O_7$ 、或いは $CrO_3$ )	2～10 g/l
NaOH或いはKOH	10～50 g/l
$ZnO$ 或いは $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.05～10 g/l
pH	7～13
浴温	20～80℃
電流密度	0.05～5 A/dm <sup>2</sup>
時間	5～30秒
アノード	Pt-Ti板、ステンレス鋼板等

クロム酸化物はクロム量として15  $\mu$ g/dm<sup>2</sup>以上

は、飽和磁化 $M_s$ を50 emu/cc以下、残留磁化 $M_r$ を40 emu/cc以下そして保磁力 $H_c$ を220 Oe以下を容易に実現することができる。

更に、好ましくは、銅箔と樹脂基板との接着力の改善を主目的として、防錆層上の少なくとも粗化面にシランカップリング剤を塗布して薄膜が形成するシラン処理が施される。塗布方法は、シランカップリング剤溶液のスプレーによる吹き付け、コーターでの塗布、浸漬、流しかけ等いずれでもよい。例えば、特公昭60-15654号は、銅箔の粗面側にクロメート処理を施した後シランカップリング剤処理を行なうことによって銅箔と樹脂基板との接着力を改善することを記載しているので、詳細はこれを参照されたい。

この後、必要なら、銅箔の延性を改善する目的で焼鈍処理を施すこともある。

#### 実施例及び比較例

圧延銅箔に通常の粗化処理を含む予備処理を施した後、本発明及び比較目的での幾種かの合金めっき処理を行なった。

そして亜鉛は30  $\mu$ g/dm<sup>2</sup>以上の被覆量が要求される。粗面側と光沢面側とで厚さを異ならしめても良い。こうした防錆方法は、特公昭58-7077、61-33908、62-14040等に記載されている。

こうして得られた銅箔は、ニッケル量が大幅に低減され且つコバルトがかなり含まれているにもかかわらずCu-Ni処理の場合と匹敵する耐熱性剥離強度及び耐塩酸性を有し、しかもCuCl<sub>2</sub>エッチング液で150  $\mu$ ピッチ回路巾以下の印刷回路をエッチングでき、しかもアルカリエッチングも可能とする。アルカリエッチング液としては、例えば、 $NH_4OH$ :6モル/l、 $NH_4Cl$ :5モル/l、 $CuCl_2$ :2モル/l(温度50℃)等の液が知られている。コバルトを含有するにもかかわらず、帯磁性が許容水準以下である。ここで「帯磁性が許容水準以下である」とは、飽和磁化 $M_s$ を160 emu/cc以下、残留磁化 $M_r$ を70 emu/cc以下そして保磁力 $H_c$ を300 Oe以下とすることを現時点での一応の基準とする。本発明において

銅粗化処理の条件は次の通りであった。

#### 銅粗化処理

Cu:	10～25 g/l
$H_2SO_4$ :	20～100 g/l
温度:	20～40℃
$D_m$ :	30～70 A/dm <sup>2</sup>
時間:	1～5秒

#### Cu-Niめっき (特開昭52-145769号に実質従う)

Cu:	5～10 g/l
Ni:	10～20 g/l
pH:	1～4
温度:	20～40℃
$D_m$ :	10～30 A/dm <sup>2</sup>
時間:	2～5秒

#### Cu-Coめっき (特公昭63-2158号に実質従う)

Cu:	2.5 g/l
Co:	20 g/l
pH:	$H_2SO_4$ 5 g/l
温度:	30℃
$D_m$ :	7 A/dm <sup>2</sup>
時間:	60秒

#### Cu-Co-Niめっき (本発明)

Cu:	5～25 g/l
Co:	3～15 g/l
Ni:	3～15 g/l
pH:	1～4

温度: 20~50℃  
 D.: 10~30 A/dm<sup>2</sup>  
 時間: 2~5秒

これら材料に防錆処理後、表面層成分分析、剥離強度特性、磁気性質及びエッチング特性を評価した。

磁気特性は次のようにして行なった。

#### サンプル

5.5mm直径サンプルに穴あけポンチで処理箔を打ち抜き、20枚を重ねそしてVSM測定した。処理表面積Sは0.0475 dm<sup>2</sup>であった。

#### 評価項目

飽和磁化M<sub>s</sub> (emu/cc)

残留磁化M<sub>r</sub> (emu/cc)

保磁力H<sub>c</sub> (Oe)

#### 測定

東栄工業製VSMを使用してヒステリシス曲線を描かせ、各特性値を読取った。最大印加磁場は10 kOeとした。残留磁化及び保磁力については、±両方の値を読み、平均値を採用した。

剥離強度については、サンプルをガラスクロス基材エポキシ樹脂板に積層接着し、常態(室温)剥離強度(kg/cm)を測定し、耐熱劣化は180℃×48時間加熱後の剥離強度の劣化率(%)として示しそして耐塩酸劣化は18%塩酸に1時間浸漬した後の剥離強度を0.2mm巾の回路で測定した場合の劣化率(%)として示した。

結果を次の表にまとめて示す。

アルカリエッチングは、前記したアルカリエッチング液を使用してのエッチング状態の目視による観察結果である。

表

評価項目	比較例		本発明	比較例
	Cu-Ni	Cu-Co	Cu-Ni-Co	Cu粗化
分析値**				
Ni	15000 (50%)	-	350 (1%)	-
Co	-	28000 (93%)	1100 (4%)	-
Cu	15000 (50%)	2000 (7%)	27000 (95%)	(100%)
剥離強度				
常態(kg/cm)	1.20	1.10	1.25	1.25
耐熱劣化	30%	65%	30%	80%
耐塩酸劣化	6%	15%	7%	25%
磁気特性				
M <sub>s</sub> (emu/cc)	160	2100	40	-
M <sub>r</sub> (emu/cc)	70	700	30	-
H <sub>c</sub> (Oe)	250	500	200	-
アルカリエッチング	不良	良	良	良

\*1: 単位  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$  ( ) 内は重量%を

表わす。

#### 発明の効果

本発明は、近時の半導体デバイスの急激な発展に伴う印刷回路用の高密度及び高多層化に対応し得る銅箔の処理方法を提供する。本方法による銅箔は、耐熱性剥離強度及び耐塩酸性を有し、しかもCuCl<sub>2</sub>エッチング液で150μピッチ回路巾以下の印刷回路をエッチングでき、しかもアルカリエッチングをも可能とする。しかも、今後重要性を増す磁気性質についても、帯磁性を許容水準以下とすることに成功した。本発明は特に、ファインパターンで且つ磁気ヘッド用FPCとして使用する。

代理人の氏名: 倉内 基弘

同: 風間 弘志

特開平2-292894(6)

手続完了修正書

平成2年7月5日

特許庁長官 植松 敏 殿

事件の表示 平成1年特許願第112226号

発明の名称 印刷回路用銅箔の処理方法

補正をする者

事件との関係 特許出願人  
名 称 日鉱グールド・フォイル株式会社

代 理 人

〒103

住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号  
油脂工業会館3階 (電話273-5436番)

氏 名 (6781) 弁理士 倉 内 基 弘

同

住 所 同 上

氏 名 (6577) 弁理士 風 間 弘 志

補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

方 式 査 査 (印)

補正の内容

1. 明細書の発明の詳細な説明の欄を次の通り補正する。

(1) 第12頁、14行に「CuC<sub>4</sub>C<sub>8</sub>」とあるを『CuC<sub>4</sub>』と訂正する。

(2) 第17頁の表において下から6行に「2100」とあるを『1300』と訂正する。